

Beitrag zu Chemie und Konstitution der Calcium-Aluminium-Hydroxo- Doppelsalze und -Doppelhydroxyde

Inauguraldissertation

zur Erlangung der Doktorwürde, vorgelegt der hohen
philosophischen Fakultät II der Universität Bern

von

Hans W. Buser

von Buckten

Von der philosophischen Fakultät II
auf Antrag des Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht angenommen.

Bern, den 20. Juli 1949

Der Dekan:
sig.: Prof. Dr. F. E. Lehmann

Gekürzte, von der Fakultät genehmigte Fassung.
Mikrofilmkopien der ungekürzten Dissertation sind von der Stadt- und
Hochschulbibliothek Bern erhältlich.

Buchdruckerei R. + B. Berthoud, Bern 18
1950



Digitized by the Internet Archive
in 2026



Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
Potentiometrische Verfolgung des Bildungsmechanismus des basischen Calcium-Aluminium-Doppelnitrats	5
I. Potentiometrische Titration von Aluminiumnitrat-Lösung	6
A. Problemstellung	6
B. Methodisches	6
1. Die Wasserstoffelektrode	6
2. Die Kalomelektrode	8
3. Das Messgerät	8
4. Lösungen	8
C. Messungen	10
1. Kontinuierliche Titration von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	10
2. Kontinuierliche Titration von NaOH	10
3. Punktweise Titration von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	12
4. Kontinuierliche Titration von $2/3$ -bas. Aluminiumnitrat	12
D. Diskussion der Ergebnisse	12
II. Potentiometrische Titration von Mischlösungen von Calcium- und Aluminiumnitrat	15
A. Problemstellung	15
B. Methodisches	15
C. Messungen	15
1. Kontinuierliche Titration von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	15
2. Punktweise Titration von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	15
3. Kontinuierliche Titration von NaOH	17
D. Analysen	17
1. Methodisches	17
2. Resultate	17
E. Ergebnis und Interpretation	18
Darstellung und Untersuchungen von basischen Calcium-Aluminium-Doppelsalzen und -Doppelhydroxyden der Reihe II	22
I. Basisches Calcium-Aluminium-Doppelnitrat	23
A. Einleitung und Problemstellung	23
B. Ausführung der Versuche	23
1. Darstellung	23
2. Analyse	26
3. Morphologie	26
4. Debye-Scherrer-Diagramm	26
5. Entwässerung	28

II. Weitere basische Calcium-Aluminium-Doppelsalze	29
A. Problemstellung	29
B. Ausführung der Versuche	29
1. Halogene: Chlorid-Bromid-Jodid	29
a) Darstellung	29
b) Analysen	29
c) Morphologie	30
d) Debye-Scherrer-Diagramme	31
e) Entwässerung	33
2. Permanganat-Perchlorat	35
a) Darstellung	35
b) Analyse	35
c) Morphologie	36
d) Debye-Scherrer-Diagramme	36
3. Chlorat-Jodat	37
a) Darstellung	37
b) Analyse	38
c) Morphologie	38
d) Debye-Scherrer-Diagramme	39
4. Pikrat.	40
a) Darstellung	40
b) Analyse	40
c) Morphologie	41
d) Debye-Scherrer-Diagramm	41
5. Sulfat-Thiosulfat-Chromat-Wolframat	42
a) Darstellung	42
b) Analysen	43
c) Morphologie	44
d) Debye-Scherrer-Diagramme	45
6. Ferricyanid	47
a) Darstellung	47
b) Morphologie	47
c) Analyse	47
d) Debye-Scherrer-Diagramm	47
7. Dichtebestimmung und Berechnung der Anzahl Formelgewichte pro Elementarzelle	48
C. Zusammenfassung	50
III. Strukturvorschlag für das basische Calcium-Aluminium-Doppelnitrat ..	53
A. Problemstellung	53
B. Zusammenstellung des Tatsachenmaterials	53
C. Folgerung	54
IV. Darstellung und Untersuchung von Calcium-Aluminium-Doppelhydro- xyden	60
A. Problemstellung	60
B. Ausführung der Versuche	60
1. $2\text{Ca}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	60
a) Darstellung	60
b) Analyse	60
c) Morphologie	61

d) Entwässerungsversuche	61
e) Debye-Scherrer-Diagramme	61
2. $2\text{Ca}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	63
a) Darstellung	63
b) Analyse	63
c) Morphologie	64
d) Debye-Scherrer-Diagramm	64
3. Umwandlungsreaktionen	65
C. Diskussion der Ergebnisse	66
V. Austausch von Anionen in basischen Calcium-Aluminium-Doppelsalzen	68
A. Problemstellung	68
B. Versuche	68
1. Umwandlung von Doppelnitrat in Doppelchlorid	68
2. Umwandlung von Doppelnitrat in Doppelhydroxyd	71
3. Umwandlung von Doppelchlorid in Doppelnitrat	72
4. Umwandlung von Doppelchlorid in Doppelhydroxyd	72
5. Umwandlung von $2\text{Ca}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{OH})_2\text{MnO}_4 \cdot \text{aq}$ in Doppelchlorid ..	73
6. Umwandlung von Doppelchlorat in Doppelhydroxyd	74
7. Umwandlungen des Doppelhydroxyds	74
8. Umsetzung von Doppelthiosulfat	75
C. Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerung	75
VI. Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt basischer Calcium-Aluminium-Doppelverbindungen	77
A. Problemstellung	77
B. Diskussion	77
C. Zusammenfassung	81
Darstellung und Untersuchungen von basischen Calcium-Aluminium-Doppelsalzen der Reihe I	82
I. Basische Calcium-Aluminium-Doppelverbindungen des Ettringit-Typs..	83
A. Problemstellung	83
B. Experimentelle Bearbeitung	83
1. Ettringit	83
a) Darstellung	83
b) Morphologie	83
c) Zusammensetzung	84
d) Debye-Scherrer-Diagramm	84
e) Entwässerung	85
2. Chromat	85
a) Darstellung	85
b) Morphologie	85
c) Analyse	86
d) Debye-Scherrer-Diagramm	86
3. Jodat	87
a) Darstellung	87
b) Morphologie	87

c) Analyse	87
d) Debye-Scherrer-Diagramm	88
C. Zusammenfassung	89
II. Nicht zum Ettringit-Typ gehörende nadelige basische Calcium-Aluminium-Doppelsalze	90
A. Versuche	90
1. Chlorat	90
a) Herstellung	90
b) Morphologie	90
c) Analyse	90
d) Debye-Scherrer-Diagramm	91
2. Formiat	92
B. Folgerung	92
Zusammenfassung	93
Literaturverzeichnis	98
Lebenslauf	100

Zusammenfassung

1. Es wurden Mischfällungen aus Calcium-Aluminiumnitrat-Lösungen potentiometrisch verfolgt.

Aus der Beeinflussung der Titrationskurve durch die Calciumionen und einigen Analysen konnte geschlossen werden, dass Calciumionen am Aluminiumhydroxyd adsorbiert werden und dadurch seine Löslichkeit in überschüssiger Lauge hinuntergesetzt wird.

Ferner konnte bestätigt werden, dass die Bildung der basischen Calcium-Aluminium-Doppelsalze über das Aluminat führt.

2. In diachroner Mischfällung gelang in einfacher Weise die Herstellung von Doppelsalzen der Formel $2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit stöchiometrisch idealer Zusammensetzung. Die Methode besteht in gleichzeitiger, tropfenweiser Zugabe stöchiometrischer Mengen $\text{Al}(\text{OH})_3$, OH^- , Ca^{++} und X^- in eine Vorlage von NaX -Lösung.
3. Nach dem Prinzip der Diffusionsfällung wurde eine Methode beschrieben, mit deren Hilfe Doppelsalz-Kristalle von 0,5 mm Durchmesser gezüchtet werden konnten.
4. Neben den schon bekannten basischen Doppelsalzen blätteriger Ausbildung mit den Anionen Cl^- , Br^- , J^- , NO_3^- , ClO_3^- , SO_4^{--} wurden im weitem analoga mit folgenden Anionen neu hergestellt: ClO_4^- , MnO_4^- , CrO_4^{--} , WO_4^{--} , $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$, JO_3^- . Alle wurden durch Debye-Scherrer-Diagramme charakterisiert.
5. Für das basische Calcium-Aluminium-Doppelnitrat wurde auf Grund von Pulveraufnahmen ein Strukturvorschlag gegeben. Das Debye-Scherrer-Diagramm ist vollständig hexagonal indizierbar.

$$a = 5,74 \text{ \AA} \quad c = 8,62 \text{ \AA}$$

Der Kristall hat hexagonale Doppelschicht-Struktur mit Haupt- und Zwischenschichten.

Die Hauptschichten nach Art des C6-Typs übereinander angeordnet, bestehen, wie beim Calciumhydroxyd, aus Calciumionen, die oktaedrisch (hier wahrscheinlich in verzerrtem Oktaeder) von Hydroxylionen umgeben sind. Es fehlt aber jedes dritte Calciumion, dessen Hydroxylionen jedoch im Verbands verbleibend zu denken sind und welche zwei Valenzen des Aluminiumions absättigen.

In den Zwischenschichten erscheint das hochgestellte Nitration, ferner das Aluminiumion und 2 Wassermolekel, die wahrscheinlich zur koordinativen Absättigung des Aluminiums dienen.

Die Analogie der Röntgendiagramme lässt auf ähnlichen Bau der übrigen Doppelsalze schliessen, die hier aufgeführt sind:

Doppelsalz		Schichtabstand in Å
$2\text{Ca}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{OH})_2-$	$\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7,79
	$\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8,14
	$\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8,62
	$\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$	8,79
	$\text{ClO}_3 \cdot \text{aq}$	9,32
	$\text{ClO}_4 \cdot \text{aq}$	9,52
	$\text{MnO}_4 \cdot \text{aq}$	9,60
	$\text{JO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10,34
	$\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{aq}$	12,79
$2\text{Ca}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{OH})_2-$	$\frac{1}{2}\text{SO}_4 \cdot \text{aq}$	8,86
	$\frac{1}{2}\text{CrO}_4 \cdot \text{aq}$	10,02
	$\frac{1}{2}\text{WO}_4 \cdot \text{aq}$	10,30
	$\frac{1}{2}\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$	10,36
$2\text{Ca}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{OH})_2-$	$\frac{1}{3}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot \text{aq}$	10,81

Das a ist bei allen Doppelsalzen gleich: $a = 5,74 \text{ Å} \pm 0,02 \text{ Å}$

6. Entwässerungsversuche an basischen Calcium-Aluminium-Doppelhalogeniden ergaben eine Verkleinerung des c -Abstandes, was darauf schliessen lässt, dass das Hydratwasser seinen Sitz in den Zwischenschichten hat.

Beim Doppelnitrat konnte diese Erscheinung nicht beobachtet werden. Die Annahme geht dahin, dass hier die Wassermolekel gerade in den Lücken der Zwischenschicht Platz hat und für den c -Abstand nicht mitbestimmend sind.

Doppelsalz		Schichtabstand in Å
$2\text{Ca}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{OH})_2$	— Cl (entw.)	6,88
	— Br »	7,15
	— J »	7,62
	— NO_3 »	8,62

$$a = 5,74 \text{ Å} \pm 0,02 \text{ Å}$$

7. Analog den Doppelsalzen erfolgte die Herstellung des Calcium-Aluminium-Doppelhydroxyds. Es gelang der Nachweis, dass es als Spezialfall von Doppelsalz zu betrachten ist, wobei an Stelle des Anions das Hydroxylion sitzt.

Je nach dem Wassergehalt in den Zwischenschichten weisen die Präparate folgende definierte Schichtabstände auf:

Doppelhydroxyd	Schichtabstand in Å
$2\text{Ca}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{OH})_3$	5,66
$2\text{Ca}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2,5(?)\text{H}_2\text{O}$	7,58
$2\text{Ca}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3-3,5 \text{H}_2\text{O}$	8,21

$$a = 5,74 \pm 0,02 \text{ Å}$$

8. Das in der Literatur beschriebene Dicalciumaluminat-Hydrat wurde als basisches Doppelsalz der Formel $2\text{Ca}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{OH})_2 \cdot [\text{Al}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \text{H}_2\text{O}$ vorgeschlagen.
 9. An einigen Beispielen wurde gezeigt, dass Anionen der basischen Calcium-Aluminium-Doppelsalze in 0,5—1,0 molarer Lösung durch andere topochemisch ersetzt werden können. Für das Gelingen des Versuchs ist gute Rührung von Wichtigkeit. Die Austauschreaktionen sind nach Massgabe der Anionenkonzentration umkehrbar. Dabei tritt je nach Anionendurchmesser Verkleinerung bzw. Vergrösserung des c-Abstandes auf.
Auf diese Weise gelingt auch die Darstellung des Doppelhydroxyds.
 10. Es wurde das Löslichkeitsprodukt des Doppelnitrats bestimmt, welches ungefähr gleich gross ist, wie das des Doppelchlorids.
Die verschiedenen basischen Salze sind in ihrer Stabilität nicht sehr verschieden.
Die Ermittlung einer Stabilitätsreihe wurde vorgeschlagen durch Mischfällungen aus Calcium-Aluminium-Salz-Lösungen, welche zwei verschiedene Anionen in gleicher Konzentration enthalten.
 11. Bei den nadeligen basischen Calcium-Aluminium-Doppelverbindungen konnten zwei Typen unterschieden werden :
 - a) Der Ettringit-Typ, dem das Chromat wie auch das Jodat zuzuordnen sind.
 Ettringit : $3\text{Ca}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{SO}_4)_{1,5} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.
 Chromat : $3\text{Ca}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{CrO}_4)_{1,5} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.
 Jodat : $3\text{Ca}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{OH})_2\text{JO}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.
 - b) Ein Typ, der vom Ettringit verschieden ist, aber dem des blättrigen Typs nicht unähnliche Röntgendiagramme gibt.
 Er wird vertreten durch das Chlorat und Formiat der Formel

$$3\text{Ca}(\text{OH})_2\text{AlX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$$
 oder ev. $2\text{Ca}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{OH})_2\text{X} \cdot \text{CaX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.
 Für das Chlorat ist $a = 5,76 \text{ \AA}$
 $c = 10,95 \text{ \AA}$
-

Lebenslauf

Ich wurde am 13. September 1920 in Bern geboren. In Hindelbank besuchte ich 4 Jahre Primarschule und dann Progymnasium und die Realabteilung des Städtischen Gymnasiums in Burgdorf, wo ich im Herbst 1939 die Maturitätsprüfung bestand. Im gleichen Jahre immatrikulierte ich mich an der Universität in Bern für das Chemiestudium. Während des Krieges wurden dann meine Studien oft durch lange Aktiv- und Ausbildungsdienste unterbrochen. Im Frühjahr 1947 begann ich die vorliegende Arbeit, an der ich bis heute tätig war.

HANS W. BUSER

